

(5)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348775

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-158356

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 04.06.1999

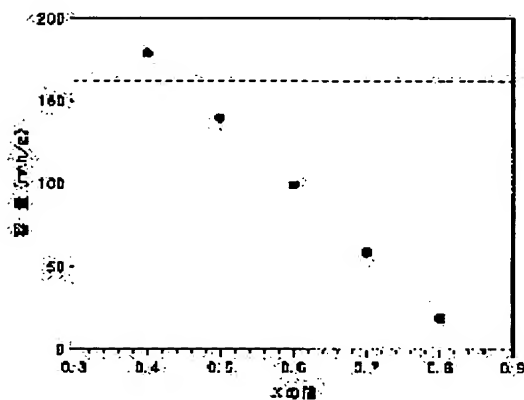
(72)Inventor : YAMAURA KIYOSHI  
KAJIURA HISASHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To speed up the diffusion of magnesium ions and to improve a cycle characteristic.

SOLUTION: This battery is provided with a positive electrode containing  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M is an element or elements containing at least either Ni or Co) as a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material capable of doping and dedoping magnesium ions, and a nonaqueous electrolyte containing a magnesium salt, and the value of (x) in  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  is in the range of 0.1-0.5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-348775  
(P2000-348775A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 2 9

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-158356

(22) 出願日

平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山浦 潔

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 梶浦 尚志

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

Fターム (参考) 5H029 AJ05 AK03 AL11 AM02 AM03

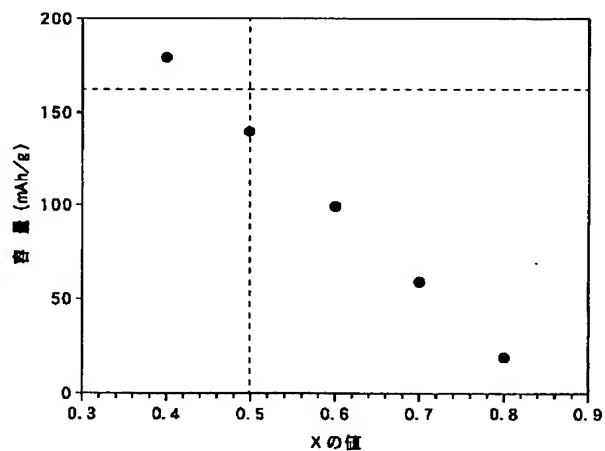
AM04 AM05 AM07 BJ03 HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウムイオンの拡散を速め、サイクル特性を向上する。

【解決手段】  $Li_xMO_2$  (MはNi又はCoを少なくとも1種以上含む元素) を正極活物質として含有する正極と、マグネシウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な負極活物質を含有する負極と、マグネシウム塩を含有する非水電解質とを備え、上記  $Li_xMO_2$  の x の値が、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  の範囲である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $Li_xMO_2$  (M は Ni 又は Co を少なくとも 1 種以上含む元素) を正極活物質として含有する正極と、

上記正極と対向して配され、マグネシウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な負極活物質を含有する負極と、  
上記正極と上記負極との間に介在され、マグネシウム塩を含有する非水電解質とを備え、

上記  $Li_xMO_2$  の x の値が、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  の範囲であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記非水電解質は、溶媒としてエチレンカーボネート又は  $\gamma$ -ブチロラクトンのうち少なくとも 1 種を含み、上記溶媒に  $Mg(ClO_4)_2$  が溶解されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マグネシウムを電荷担体として用いた非水電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池は、近年、大きな発展を遂げ、高容量の二次電池としてポータブル電子機器などに使用されている。また、リチウムイオン以外にも、マグネシウムイオンやカルシウムイオンを電荷担体として用いた二次電池も報告されている。

【0003】 例えば、カルシウムイオンを電荷担体として用いた二次電池としては、黒鉛、コークス等の炭素材料を負極活物質とし、 $CaCo_2O_4$ 、 $Ca_3Co_4O_9$ 、 $Ca_2Co_2O_5$ 、 $Ca_3Co_3O_8$ 、 $CaFeO_3$ 、 $CaFeO_2$  等のカルシウム含有金属酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池が、特開平 6-163080 号公報に開示されており、リチウムを凌ぐ容量が期待されている。さらに、カルシウムイオン正極の単位重量当たりの容量を改善するため、金属酸化物ではなく、金属のケイ化物やゲルマニウム化合物を正極活物質として用いた電池が特開平 8-321305 号公報に開示されている。

【0004】 一方、マグネシウムイオンを電荷担体として用いた二次電池については、1993 年に P. Novak らによってその可能性が示された (J. Electrochem. Soc., Vol. 40 No. 1 Jan (1993) 140)。この文献に記載されている電池では、正極活物質として  $TiS_2$ 、 $ZrS_2$ 、 $RuO_2$ 、 $Co_3O_4$ 、 $V_2O_5$  等を用いている。具体的に、正極活物質として  $V_2O_5$  を用い、アセトニトリルに  $Mg(ClO_4)_2$  を溶解した電解液を用いてなる系で、 $170mAh/g$  の容量を得ている。また、その後、 $MoO_3$  へマグネシウムイオンをドーブした正極活物質が報告 (M. E. Spahr; J. Power Sources 54 (1995) 346) されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述し

たような正極活物質を用いた電池では、正極結晶内でのマグネシウムイオンの拡散パスが 1 次元であるため、一般的にマグネシウムイオンの拡散が遅い。この影響は、負荷特性の悪化、さらにはサイクル特性の悪化に及ぶ。そこで、マグネシウムイオンの拡散を速やかにし、サイクル特性を向上させることが望まれている。

【0006】 本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、マグネシウムイオンの拡散を速め、サイクル特性を向上した非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解質電池は、 $Li_xMO_2$  (M は Ni 又は Co を少なくとも 1 種以上含む元素) を正極活物質として含有する正極と、上記正極と対向して配され、マグネシウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な負極活物質を含有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在され、マグネシウム塩を含有する非水電解質とを備え、上記  $Li_xMO_2$  の x の値が、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  の範囲であることを特徴とする。

【0008】 上述したような本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質として用いられる  $Li_xMO_2$  の x の値を、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  の範囲と規定しているので、マグネシウムイオンが収容される格子席が確保されるとともに、マグネシウムイオンの拡散パスが 2 次元となり、マグネシウムイオンの拡散が速やかに行われる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0010】 本実施の形態に係る非水電解液電池の一構成例を図 1 に示す。この非水電解液電池 1 は、負極 2 と、負極 2 を収容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を収容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガasket 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

【0011】 負極 2 は、負極活物質とバインダー樹脂とを含有する負極合剤が圧縮成型されてコイン型のペレットとされてなる。

【0012】 負極活物質には、マグネシウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な材料が用いられる。マグネシウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な材料としては、例えば金属マグネシウムや金属マグネシウムとアルカリ金属との合金等を使用することができる。

【0013】 また、バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン等が用いられる。また、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加しても構わない。

【0014】 負極缶 3 は、負極 2 を収容するものであり、また、非水電解液電池 1 の外部負極となる。

【0015】 正極 4 は、正極活物質と、導電剤と、バインダー樹脂とを含有する正極合剤が圧縮成型されてコイン型のペレットとされてなる。

【0016】ここで、本実施の形態に係る非水電解質電池では、正極活物質として、 $Li_xMO_2$  ( $M$ は $Ni$ 又は $Co$ を少なくとも1種以上含む元素)を含有する。この $Li_xMO_2$ で表される化合物は、層状構造を有する。

【0017】上記 $Li_xMO_2$ で表される化合物として具体的には、 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ )等が挙げられる。この $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ は、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する。なお、 $Li_xMO_2$ で表される化合物の $M$ として、 $Ni$ 、 $Co$ 以外の元素、例えば $Al$ や $B$ 等の元素を含有していても何ら問題はない。

【0018】正極活物質として、層状構造を有する $Li_xMO_2$ を用いることで、マグネシウムイオンの拡散パスを2次元とすることができる。マグネシウムイオンの拡散パスを2次元とすることで、マグネシウムイオンの拡散が速やかに行われ、非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。

【0019】ここで、上述したような $Li_xMO_2$ を正極活物質として用いて非水電解質電池を作製する場合、 $Li_xMO_2$ からリチウムイオンを電気化学的に脱ドーブして、マグネシウムイオンが収容される格子席を設ける処理が必要となる。

【0020】このとき、リチウムを脱ドーブする量としては、リチウム脱ドーブ後の化合物を $Li_xMO_2$ で表したとき、 $x$ の値を $0.1 \leq x \leq 0.5$ の範囲となるようにする。 $0 \leq x < 0.1$ の範囲では、化合物が電位的に不安定となり、酸化性が激しく、電解液の分解を引き起こしてしまう。また、 $x > 0.5$ である場合には、上述のマグネシウムイオンが収容される格子席が少なく、十分な電池容量を確保することができない。従って、 $x$ の値を $0.1 \leq x \leq 0.5$ の範囲とすることで、化合物を安定化させるとともに、マグネシウムイオンが収容される格子席を確保し、十分な電池容量を得ることができる。

【0021】導電剤としては、カーボンブラックやグラファイト等が用いられる。また、バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン等が用いられる。また、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加しても構わない。

【0022】正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0023】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。

【0024】絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0025】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0026】電解質としては、例えば、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(SO_2CF_3)_2$ 、ホウフッ化マグネシウム( $Mg(BF_4)_2$ )、トリフルオロメチルスルホン酸マグネシウム( $Mg(CF_3SO_3)_2$ )、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム( $Mg(PF_6)_2$ )等のマグネシウム塩を使用することができる。

【0027】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。具体的には、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。また、これらの非水溶媒の中でも特に、環状カーボネート類又は鎖状カーボネート類を使用することが電氣的に安定な点から好ましい。

【0028】特に、非水電解液の電氣的安定性の観点からは、エチレンカーボネート又は $\gamma$ -ブチラクトンのうち、少なくとも1種を含む溶媒に、 $Mg(ClO_4)_2$ が溶解されてなる非水電解液を使用することが好ましい。

【0029】上述したような非水電解液電池1は、マグネシウムイオンの拡散が速まり、サイクル特性が飛躍的に改善されたものとなる。そして、このような非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0030】負極2は、負極活物質とバインダー樹脂とを均一に混合して負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を圧縮成型してコイン型のペレット状とすることにより作製される。上記負極合剤のバインダー樹脂としては、公知のバインダー樹脂を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0031】正極4は、正極活物質と導電剤とバインダー樹脂とを均一に混合して正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を圧縮成型してコイン型のペレット状とすることにより作製される。上記正極合剤のバインダー樹脂としては、公知のバインダー樹脂を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0032】非水電解液は、マグネシウム塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。上記非水電解液の非水溶媒としては、公知の非水溶媒を用いることができるほか、上記非水電解液に公知の添加剤等を添加することができる。

【0033】そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリ

10

20

30

40

50

プロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ 6 を配する。負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液を注入し、絶縁ガasket 7 を介して負極缶 3 と正極缶 5 とをかしめて固定して電池とする。

【0034】そして、得られた電池に対して、電気化学的にリチウム脱ドーブ処理を施す。リチウム脱ドーブ処理を施した後の電池を分解し、非水電解液を除去、洗浄して乾燥する。

【0035】最後に、再び負極 2 を負極缶 3 に収容し、正極 4 を正極缶 5 に収容し、負極 2 と正極 4 との間にセパレータ 6 を配する。再び負極缶 3 及び正極缶 5 内に新たな非水電解液を注入し、負極缶 2 と正極缶 4 とをかしめて固定することにより、非水電解液電池 1 が完成する。

【0036】なお、上述した実施の形態では、負極 2 及び正極 4 として、負極合剤又は正極合剤を圧縮成型してコイン型のペレットとした場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。具体的には、上述したような負極合剤又は正極合剤をホルムアミドや N-メチルピロリドン等の溶媒中に分散させてペーストとし、このペーストを集電体上に塗布、乾燥して負極 2 又は正極 4 とした場合にも、本発明は適用可能である。

【0037】また、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を用いた非水電解液電池 1 を例に挙げて説明したが、本発明は、マトリクス高分子中に電解質が分散されてなる固体電解質を用いた電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0038】また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0039】

【実施例】本発明の効果を確認するべく、上述したような電池を作製し、その特性を評価した。

【0040】〈実施例 1〉まず、正極を次のように作製した。

【0041】まず、市販の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とをモル比で  $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} = 1 : 0 : 0.8 : 0.2$  になるように秤量、混合し、酸素中  $750^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成することにより、正極活物質となる粉末を熱合成した。生成粉末は XRD 測定により層状化合物 ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造) であることが確認された。

【0042】次に、得られた正極活物質を 90 重量部と、導電剤として黒鉛を 7 重量部と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量部とを混合して正極

合剤を調製した。そして、この正極合剤を、ロールプレス機で圧縮成型し、円板状の正極を作製した。

【0043】一方、金属マグネシウム箔を、上記正極と略同径の円板状に打ち抜いて負極とした。

【0044】また、エチレンカーボネートを 60 容量%と、ジメチルカーボネートを 40 容量%との混合溶媒中に、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  を  $1\text{mol/l}$  の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0045】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間に微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定し、電池とした。

【0046】そして、得られた電池に対して、電気化学的にリチウム脱ドーブ処理を施し、正極活物質において  $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co}) = 0.1$  になるようにした。リチウム脱ドーブ処理を施した後の電池を分解し、電解液を除去、洗浄して乾燥した。

【0047】最後に、再び正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間に微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、コイン型 (2025 型) の非水電解液電池を作製した。

【0048】〈実施例 2〉正極活物質として市販の  $\text{LiCoO}_2$  を用い、当該正極活物質に対して  $\text{Li}/\text{Co} = 0.5$  になるようにリチウム脱ドーブ処理を施したこと以外は実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0049】〈実施例 3〉電解液として、プロピレンカーボネート 60 体積部にジメチルカーボネート 40 体積部を混合した溶媒に  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  を  $1\text{mol/l}$  の濃度で溶解させたものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0050】〈実施例 4〉電解液として、プロピレンカーボネート 60 体積部にジメチルカーボネート 40 体積部を混合した溶媒に  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  を  $1\text{mol/l}$  の濃度で溶解させたものを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0051】〈比較例 1〉正極活物質として  $\text{V}_2\text{O}_5$  を用い、リチウム脱ドーブ処理を施さなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0052】〈比較例 2〉正極活物質として  $\text{MnO}_2$  を用い、リチウム脱ドーブ処理を施さなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0053】以上のようにして作製された非水電解液電池に対してサイクル特性評価を行った。

【0054】サイクル特性評価試験は、 $23^\circ\text{C}$  の環境下で行った。まず、各電池に対して、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  での定電流放電を終止電圧  $0.5\text{V}$  (対  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  電

位)まで行った。電池電圧が0.5Vに達した時点で放電を打ち切り、充電に切り替えて、終止電圧2.5V(対 $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ 電位)まで充電した。電池電圧が2.5Vに達した時点で充電を打ち切り、2.5Vの定電圧で4時間保持した。

【0055】以上の工程を1サイクルとし、このサイクルを20サイクル繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量( $C_1$ )に対するNサイクル目の放電容量( $C_N$ )の割合( $C_N/C_1$ )から、Nサイクル目の放電容量維持率を求めた。

【0056】まず、実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2の電池について、サイクル数と放電容量維持率との関係を図2に示す。ここで、図2においては、実施例1の電池についての結果を○で示している。また、実施例2の電池についての結果を□で示している。また、比較例1の電池についての結果を●で示している。また、比較例2の電池についての結果を■で示している。

【0057】図2から明らかなように、本発明の正極活物質を用い、リチウム脱ドーブ処理を施した実施例1及び実施例2の電池は、比較例の電池に比べていずれも高い放電容量維持率を有していることがわかった。

【0058】また、実施例1の電池についての放電曲線を図3に示す。優れた放電特性を有していることがわかる。

【0059】また、実施例1～実施例4の電池について、サイクル数と放電容量維持率との関係を図4に示す。ここで、図4においては、実施例1の電池についての結果を○で示している。また、実施例2の電池についての結果を□で示している。また、実施例3の電池についての結果を●で示している。また、実施例4の電池について、結果を■で示している。

【0060】同じ正極活物質に対して異なった電解液を用いた実施例1と実施例3、実施例2と実施例4とを比較すると明らかなように、少なくともエチレンカーボネートを含む溶媒を用いた実施例1、実施例2は、エチレンカーボネートを含まない溶媒を用いた実施例3、実施例4よりも高い放電容量維持率を有することがわかった。

\*

\*【0061】また、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ のxの値を、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8とそれぞれ変えたものを正極活物質として用いて上述の方法と同様にして電池を作製し、その放電容量を測定した。その結果を図5に示す。なお、図5においては、文献(J. Electrochem. Soc., Vol. 40 No. 1 Jan (1993) 140)に記載されている、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた場合の容量(170mAh/g)を点線で示している。

【0062】図5から明らかなように、xの値が大きくなるにつれて放電容量は低下している。これは、リチウム脱ドーブによって形成される、マグネシウムイオンが収容される格子席が少なくなるためである。そして、 $x > 0.5$ の範囲になると、従来の $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた場合の放電容量を下回ることがわかる。また、上述したように、 $0 \leq x < 0.1$ の範囲では、化合物が電位的に不安定となってしまう。

【0063】従って、xの値を $0.1 \leq x \leq 0.5$ の範囲とすることで、マグネシウムイオンが収容される格子席を確保し、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を越える十分な電池容量を得ることができるとわかった。

【0064】

【発明の効果】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例で作製した電池について、サイクル数と放電容量維持率との関係を示した図である。

【図3】実施例1の電池について、放電時間と電圧との関係を示した図である。

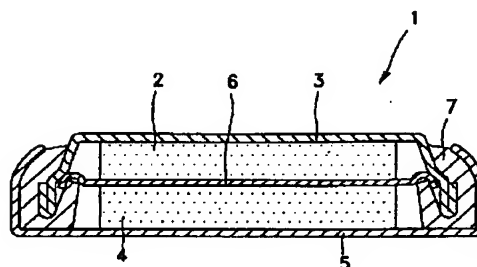
【図4】実施例で作製した電池について、サイクル数と放電容量維持率との関係を示した図である。

【図5】 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ におけるxの値と、放電容量との関係を示した図である。

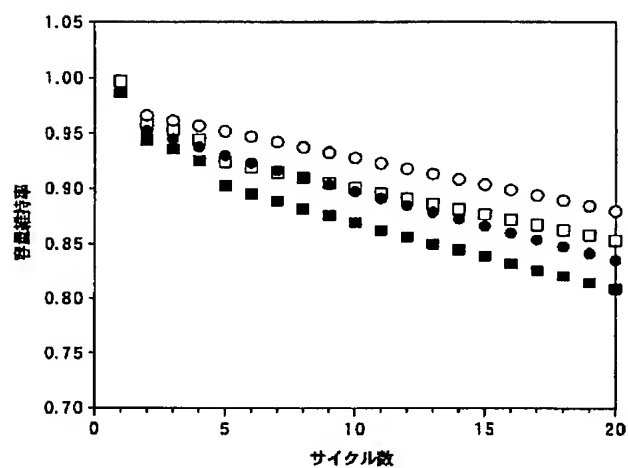
【符号の説明】

1 非水電解質電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

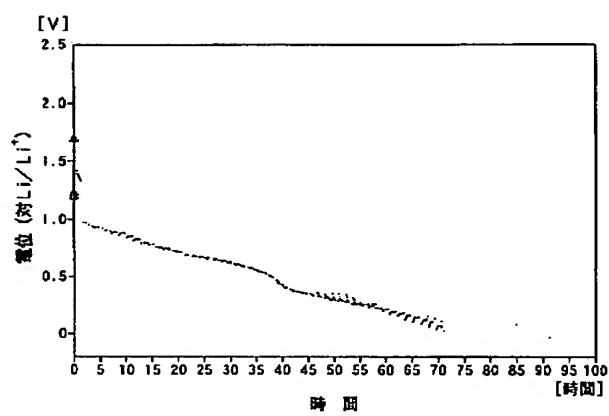
【図1】



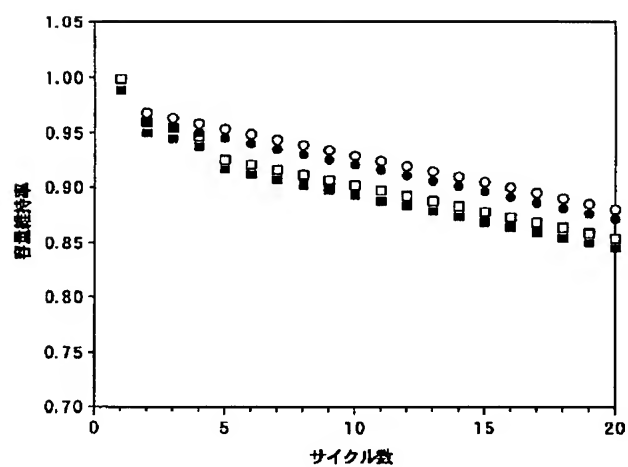
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

